

DOCKET NO.: 200197US0XPCT

09/701376
526 Rec'd PCT/PTO 30 NOV 2000

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yutaka KOBAYASHI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/01949

INTERNATIONAL FILING DATE: 29 MARCH 2000

FOR: PROPYLENE-ETHYLENE BLOCK COPOLYMER COMPOSITION FOR
AUTOMOBILE EXTERIOR PARTS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

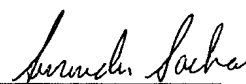
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
JAPAN	11/91644	31 MARCH 1999

A certified copy of the corresponding Convention application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/JP00/01949**. **Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.**

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



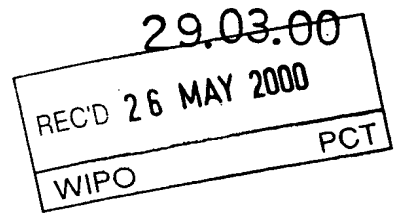
22850


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

EU

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月31日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第091644号

出願人

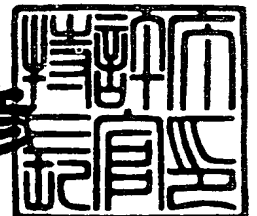
Applicant(s):

出光石油化学株式会社
本田技研工業株式会社PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3032558

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP799

【提出日】 平成11年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/00

【発明の名称】 自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリ
マー系組成物

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 小林 豊

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 田中 謙二

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研
究所内

 【氏名】 佐伯 芳久

【特許出願人】

 【識別番号】 000183657

 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000005326

 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717925

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 自動車外装部品用に使されるプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物であって、その造粒時にメチレンビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩からなる核剤が 300～2000 ppm 添加され、下記（a）、（b）及び（c）で示される性状を有する自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物。

（a）メルトフローレート（230℃、2.16 kg 荷重）が 10～18 g/10 分、

（b）常温キシレン不溶成分の¹³C-NMR で測定した立体規則性指標 [mmmm] 分率が 98.9% 以上、

（c）常温キシレン可溶成分が下記（c1）、（c2）及び（c3）である

（c1）22～28 重量%であり、

（c2）パルス NMR で測定した T1 緩和時間成分が単一の緩和成分からなり、

（c3）¹³C-NMR で測定したエチレン含有量を x 重量%とし、パルス NMR で測定した T1 緩和時間 y（ミリ秒）が下記式（I）を満たす。

$$y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$$

・・・（I）

【請求項 2】 （d）曲げ弾性率が 1000～1500 MPa、（e）-30℃での Izod 衝撃強度が 6～8 kJ/m² 及び（f）引張伸び率が 200% 以上の物性を有することを特徴とする請求項 1 に記載の自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物。

【請求項 3】 前記自動車外装部品が、バンパーフェーシェア、スプラッシュシールド又はサイドモールであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、バンパーフェーシェア、スプラッシュシールド又はサイドモール等の自動車外装部品に利用されるプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物に関し、特に他のゴム成分等を配合する必要がないため、余分な製造工程が必要でなく、低コストで製造でき、自動車外装部品として使用するのに十分な機械的強度を有するプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

自動車の外装部品、例えばバンパーフェーシェア、スプラッシュシールド又はサイドモール等には、従来よりポリプロピレンにゴムやタルク等の他成分を配合したポリプロピレン系複合材料が使用されていた。しかしながら、この複合材料は、ゴムやタルク等の他成分を配合するための生産工程が必要であり、ポリプロピレンに他成分を配合することなく、そのまま単体で自動車外装部品として成形できる組成物の開発が望まれ、数多くの試みがなされてきた。

例えば、岡山千加志氏著、化学経済、8～15頁（1996年10月号）には、ポリプロピレンブロックコポリマーを製造する際の気相重合プロセスに、特定の触媒を使用し、重合時に固体構造をミクロ制御する技術が記載されている。しかしながら、無機物を添加していない比重0.89以下の組成物においては曲げ弾性率が700MPaと低く、また-30℃ Izod 衝撃強度も120kJ/m²以下と低く、自動車外装部品として使用するには、剛性や機械的強度が不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、他のゴム成分等を配合する必要がないため、余分な製造工程が必要でなく、低コストで製造でき、自動車外装部品として使用するのに十分な剛性及び機械的強度を有する自動車外装部品用プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、プロピレン-エチレンブロックコポリマーの造粒時に特定量のメチレンビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩からなる核剤を添加し、特定の構造及び性状を有することにより前記目的を達成することを見出し本発明を完成させた。

【0005】

すなわち、本発明の自動車外装部品用プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、自動車外装部品用に使用されるプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物であって、その造粒時にメチレンビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩からなる核剤が300～2000ppm添加され、下記（a）、（b）及び（c）で示される性状を有する自動車外装部品用プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物である。

（a）メルトフローレート（MFR）（230℃、2.16kg荷重）が10～18g/10分、

（b）常温キシレン不溶成分の¹³C-NMRで測定した立体規則性指標〔mmm〕分率が98.9%以上、

（c）常温キシレン可溶成分が下記（c1）、（c2）及び（c3）である

（c1）22～28重量%であり、

（c2）パルスNMRで測定したT1緩和時間成分が単一の緩和成分からなり、

（c3）¹³C-NMRで測定したエチレン含有量をx重量%とし、パルスNMRで測定したT1緩和時間y（ミリ秒）が下記式（I）を満たす。

$$y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$$

・・・（I）

【0006】

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、（d）曲げ弾性率が1000～1500MPa、（e）-30℃でのIzod衝撃強度が6～8kJ/m² 及び（f）引張伸び率が200%以上の物性を有する。

【0007】

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、バンパーフェーシェア、スプラッシュシールド又はサイドモールの自動車外装部品として好適に用いられる。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、ポリプロピレン部、プロピレン-エチレンコポリマー部及びポリエチレン部からなるブロックコポリマー系組成物であり、(a) 重合により生成したパウダーを造粒する際に、核剤としてメチレンビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール) アシッドホスフェートナトリウム塩 (NA11) が300~2000 ppm添加される。300 ppm未満だと成形された自動車外装部品の曲げ弾性率等の剛性が不足し、2000 ppmを越えて添加してもそれ以上剛性は向上しない。

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、メルトフローレート (MFR) (230℃、2.16 kg 荷重) が10~18 g/10分であり、好ましくは12~16 g/10分である。10 g/10分より小さければ、流動性が不足して成形が困難であり、18 g/10分より大きければ成形品の引張伸び率等の機械的強度が不十分である。

【0009】

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、(b) 常温キシレン不溶成分の¹³C-NMRで測定した立体規則性指標 [mmmm] 分率が98.9%以上である。

常温キシレン不溶成分は、主にプロピレン単独重合部成分であり、立体規則性指標 [mmmm] 分率はアイソタクチックペンタッド分率とも言われ、ポリプロピレン分子鎖中の全プロピレンモノマー単位において存在する5個連続してメソ結合しているプロピレンモノマー単位の割合である。従って、このアイソタクチックペンタッド分率が高いほど、アイソタクチック構造を有するポリプロピレンで占められる割合が高いことを示す。この立体規則性指標 [mmmm] 分率が98.9%より小さければ、曲げ弾性率等の剛性が不十分である。

【0010】

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、(c1) 常温キシレン可溶成分が22～28重量%である。

この常温キシレン可溶成分は、主にエチレン-プロピレン共重合部成分であり結晶性ポリエチレンを含まず、該可溶成分の量が22重量%未満だと低温での耐衝撃性が不足し、28重量%を越えると曲げ弾性率等の剛性が不足し、表面高度、耐熱性が劣る。

【0011】

また、常温キシレン可溶成分について、(c2) パルスNMRで測定したT1緩和時間成分が単一の緩和成分からなること、(c3) 及び ^{13}C -NMRで測定したエチレン含有量をx重量%とし、パルスNMRで測定したT1緩和時間y(ミリ秒)が次の関係式を満たすことが必要である。

$$y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6 \dots \quad (I)$$

この常温キシレン可溶成分をパルスNMRで測定したT1緩和時間の技術的な意味は、所定の周波数の電磁波をパルス照射することにより励起された試料の核磁気モーメントが元の状態に戻るのに必要な時間の大小が試料の分子運動性の高低を示すというものである。T1が小さいことは、試料の分子運動の周波数領域が低いことに対応する。T1が小さい試料の耐衝撃性が高いことは、衝撃試験の測定タイムスケールと上記周波数領域が近いことを示唆する。

また、T1緩和時間成分が単一成分であるということは、均一な成分に近い性状を有することを意味する。すなわち式(I)は、エチレン-プロピレン共重合部がエチレン濃度に対し、分子運動の周波数領域が低く、単一成分に近いゴム状弾性体で構成されることを示すものである。

【0012】

常温キシレン可溶成分をパルスNMRで測定したT1緩和時間の測定方法は、以下の通りである。

測定結果を横軸に可変時間 τ (180°パルスと90°パルスの照射時間間隔)をとり、縦軸に90°パルス照射後の信号強度M(τ)としたときの $\ln\{M(\infty$

) $-M(0)$ }} をとってプロットしたとき、 T_1 がその直線の傾き（右肩下がり）のマイナス逆数値で与えられる。 T_1 が小さければ緩和時間の傾きが大きく、より短時間で減衰する。さらに、上記のプロットした点を結んだ線が幾つもの傾きの異なる直線で構成される場合は複数成分から構成されることから、単一成分であるには単一の直線で構成される必要がある。

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、常温キシレン可溶成分をパルスNMRで測定した T_1 緩和時間成分が単一でなければ、耐衝撃強度が劣る。また、式（I）を満たさなければ、耐衝撃強度が低下する。

【0013】

さらに、本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、（d）曲げ弾性率が $1000 \sim 1500 \text{ MPa}$ 、（e） -30°C でのIzod衝撃強度が $6 \sim 8 \text{ kJ/m}^2$ 及び（f）引張伸び率が 200% 以上の物性を有することが必要である。

曲げ弾性率が 1000 MPa 未満であると柔らかすぎて、自動車外装部品の製品形状が保持できず、 1500 MPa を越えると低温での耐衝撃性が低下する。 -30°C でのIzod衝撃強度が 6 kJ/m^2 であると耐衝撃性が劣り、衝突時に破壊される、また、 8 kJ/m^2 を越えると曲げ弾性率が低下する。引張伸び率が 200% 未満であると、衝突時に破壊される。

【0014】

以上のように、メチレンビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩の核剤を特定割合で使用し（a）～（f）の性状及び物性を有する本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、曲げ弾性率等の剛性と衝撃強度等の機械的強度が高度のレベルでバランスしているため、他のゴム成分等を添加することなく自動車外装部品として使用できる。

【0015】

〔プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物の製造方法〕

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は上記の特性を満足すれば、その製造方法に限定されるものではないが、高い立体規則性を有するプロピレン単独重合体を有し、しかもエチレンとの共重合性にすぐれた重合体を

、特にMFRが12～16 g/10分程度の高分子量体で得るには、メタロセン系触媒を用いるよりむしろチーグラ型触媒を用いる方が好ましい。具体的には、(A) (a) チタン化合物、(b) マグネシウム化合物、(c) 電子供与体と、必要に応じて(d) ケイ素化合物とから形成される固体触媒成分と、(B) 有機アルミニウム化合物と、(C) 第3成分としての電子供与性化合物とからなる触媒およびその触媒を用いて重合する方法が挙げられる。特に、本発明に用いる固体触媒成分の調整方法において、マグネシウム化合物とチタン化合物とを、電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物の存在下で、120～150℃にて接触させた後、100～150℃にて不活性溶媒により洗浄するとよい。

【0016】

本発明においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるプロピレンやエチレンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

これらペレット化の際に、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩を300～2000 ppm添加する。

【0017】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

得られるプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物における構造解析及び物性の各測定方法は、以下の通りである。

(1) メルトフローレート(MFR)の測定

JIS K7210に準拠し、230℃、2.16 kg 荷重で測定する。

【0018】

(2) 常温キシレン可溶成分量及び不溶成分量の測定

常温 (25℃) キシレン可溶成分及び不溶成分は、以下のようにして取得した。

- ①試料を 5 ± 0.05 g 精秤して 1000 ミリリットルナス型フラスコに入れ、BHT (酸化防止剤) 1 ± 0.05 g を添加したのち、回転子及びパラキシレン 700 ± 10 ミリリットルを投入する。
- ②ナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作動させながら、 140 ± 5 ℃ のオイルバスでフラスコを 120 ± 30 分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させる。
- ③1000 ミリリットルビーカーにフラスコの内容物を注いだのち、ビーカー内の溶液をスターラーで攪拌しながら、室温 (25℃) になるまで放冷 (8 時間以上) 後、析出物を金網でろ取する。
- ④ろ液を、ろ紙にてろ過したのち、3000 ミリリットルビーカーに収容されたメタノール 2000 ± 100 ミリリットル中に注ぎ、室温 (25℃) にてスターラーで攪拌しながら、2 時間以上放置する。
- ⑤放置後、析出物を金網でろ取したのち、5 時間以上風乾後、真空乾燥機にて 100 ± 5 ℃ で $240 \sim 270$ 分間乾燥して、25℃ キシレン可溶成分を回収する。
- ⑥一方、上記③において金網でろ取した析出物を、再度上記①及び②の方法に準じてパラキシレンに溶解したのち、3000 ミリリットルビーカーに収容されたメタノール 2000 ± 100 ミリリットル中に素早く熱いまま移し、2 時間以上スターラーで攪拌後、一晚室温 (25℃) にて放置する。
- ⑦放置後、析出物を金網でろ取したのち、5 時間以上風乾後、真空乾燥機にて 100 ± 5 ℃ で $240 \sim 270$ 分間乾燥して、25℃ キシレン不溶成分を回収する。

25℃ キシレンに対する可溶成分の含有量 (w) は、試料重量を A g、前記⑤で回収した可溶成分の重量を C g とすれば、

$$w (\text{重量}\%) = 100 \times C / A$$

で表され、また不溶成分の含有量は $(100 - w)$ 重量% で表される。

【0019】

(3) 常温キシレン可溶成分の ^{13}C -NMRによるエチレン含有量の測定

NMR試料管に試料220mgを採取し、1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン混合溶媒(容量比90/10)3ミリリットルを加え、キャップをして130℃で均一に溶解後、 ^{13}C -NMRの測定を以下に示す条件で行う。

装置 : 日本電子(株)製JNM-EX400

パルス幅 : $9\mu\text{s}$ (45°)

パルス繰り返し時間 : 4秒

スペクトル幅 : 20000Hz

測定温度 : 130℃

積算回数 : 1000~10000回

また、25℃キシレンに対する可溶成分のエチレン単位含有量(z)及び不溶成分のエチレン単位含有量(y)は、下記の方法により求めた値である。

すなわち、試料の ^{13}C -NMRを測定し、そのスペクトルにおける35~21ppm〔テトラメチルシラン(TMS)化学シフト基準〕領域の7本のピーク強度から、まずエチレン(E), プロピレン(P)のtriad連鎖分率(モル%)を次式により計算する。

$$f_{\text{EPE}} = [K(\text{T}\delta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{\text{PPE}} = [K(\text{T}\beta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{\text{EEE}} = [K(\text{S}\gamma\delta) / 4T + K(\text{S}\delta\delta) / 2T] \times 100$$

$$f_{\text{PPP}} = [K(\text{T}\beta\beta) / T] \times 100$$

$$f_{\text{PEE}} = [K(\text{S}\beta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{\text{PEP}} = [K(\text{S}\beta\beta) / T] \times 100$$

$$\text{ただし、} T = K(\text{T}\delta\delta) + K(\text{T}\beta\delta) + K(\text{S}\gamma\delta) / 4 + K(\text{S}\delta\delta) / 2 + K(\text{T}\beta\beta) + K(\text{S}\beta\delta) + K(\text{S}\beta\beta)$$

ここで例えば f_{EPE} はEPE triad連鎖分率(モル%)を、 $K(\text{T}\delta\delta)$ は $\text{T}\delta\delta$ 炭素に帰属されるピークの積分強度を示す。

次に、エチレン単位含有量(重量%)を上記triad連鎖分率を用いて次式により計算する。

$$\text{エチレン単位含有量 (重量\%)} = 28 \{ 3 f_{EEE} + 2 (f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} \times 100 / [28 \{ 3 f_{EEE} + 2 (f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} + 42 \{ 3 f_{PPP} + 2 (f_{PPE} + f_{PEP}) + f_{EPE} + f_{PEE} \}]$$

【0020】

(4) 常温キシレン不溶成分の ^{13}C -NMRによる立体規則性指標の測定

25℃キシレンに対する不溶成分の ^{13}C -NMRスペクトルにおいて、メチル炭素のシグナルは、立体規則性の影響により低磁場から高磁場にわたり、mmmm, mmmr, rmmr, mmrr, mmrm+rrmr, rrmr, rrrr, mrrr, mrrmの9本のピークに分裂して観測される。この9本のうち、ピーク強度の強いmmmm, mmmr, mmrr, mmrm+rrmr, rrrr, mrrmの6本のピークに着目し、該不溶成分の立体規則性指標を次式により算出する。

$$\text{立体規則性指標 (\%)} = L_{mmmm} \times 100 / (L_{mmmm} + L_{mmmr} + L_{mmrr} + L_{mmrm} + L_{rrmr} + L_{rrrr} + L_{mrrm})$$

ここで、 L_{mmmm} , L_{mmmr} , L_{mmrr} , $L_{mmrm+rrmr}$, L_{rrrr} 及び L_{mrrm} は、それぞれ ^{13}C -NMRスペクトルにおけるmmmm, mmmr, mmrr, mmrm+rrmr, rrrr及びmrrmのピークのベースラインからの高さである。ただし、mmmmのピークは、化学シフトとピーク高さの異なる複数の離散点から構成されており、またmmmrのピークはmmmmの主ピークのテーリング上に乗っているため、これらのピークのベースラインからの高さは、常法に従って補正を行う。

【0021】

(5) 常温キシレン可溶成分のパルスNMRで測定したT1緩和時間の測定

T1は、縦方向の磁化の回復の時定数であり、最も一般的な測定方法は、反転回復法(180°-τ-90°パルス法)である。まず、t=0でθ=180°のパルスによって磁化を-z'方向に与え、その後熱平衡値M₀への回復が始まる。τ時間経過後に90°パルスを与えると磁化はy'軸方向に回転し、磁化の大きさに比例したFIDシグナルが観測される。τを連続的に変えれば、信号強度M(τ)の回復曲線が得られる。ブロッホの方程式に基づいて、M(0)=-

M_0 の初期条件によって、縦方向の磁化の回復は、

$$M = M_0 \{1 - 2 \exp(-\tau/T_1)\}$$

で表される。さらに、実用的には、 $\ln \{M(\infty) - M(\tau)\} = \ln \{2M(\infty)\} - \tau/T_1$ となり、 $\ln \{M(\infty) - M(\tau)\} \sim \tau$ のプロットから得られる直線の傾きで T_1 を決定することができる。

なお、積算の繰り返し実験も含め、一連の測定を行う場合、磁化が熱平衡状態に戻るまで待つ必要があり、少なくとも $5T_1$ 以上の待ち時間 ($5T_1$ で 99.3% 回復する) を要するので、 $M(\infty)$ は、 $\tau > 5T_1$ を満たす τ に対する $M(\tau)$ 値を採用した。

ブルカー社製パルス NMR 装置 CXP-90 を使用して以下の条件で測定した。

測定核 : 水素原子核

測定周波数 : 90 MHz

測定温度 : 30℃

測定法 : 反転回復法 ($180^\circ - \tau - 90^\circ$ パルス法)

180° : 180° パルス

90° : 90° パルス

τ : 可変時間、 90° パルス幅 : 2.3 ~ 2.4 μ 秒

【0022】

(6) 曲げ弾性率の測定

ASTM D790 に準拠して、曲げ弾性率を測定する。

(7) Izod 衝撃強度の測定

ASTM D256 に準拠して、射出成形品の -30°C での成形ノッチつき Izod 衝撃強度を測定する。

(8) 引張り伸び率の測定

ASTM D638 に準拠して、引張り伸び率を測定する。

【0023】

〔重合触媒の調製〕

(1) 触媒 A の調製

(固体触媒成分の調製)

窒素で置換した内容積 5 リットルの攪拌機付三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム 160 g を投入し、脱水処理したオクタンを 600 ミリリットルを加えた。40℃に加熱し、四塩化珪素 24 ミリリットルを加え、20 分間攪拌し、ジブチルフタレート を 16 ミリリットルを加えた。この溶液を 80℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて 770 ミリリットル滴下した。内温を 125℃として 2 時間接触させた。その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。100 ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら 125℃まで昇温し、1 分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この洗浄操作を 7 回繰り返した。さらに四塩化チタンを 1220 ミリリットル加え、内温を 125℃とし、2 時間接触させた。その後、125℃の脱水オクタンによる洗浄を 6 回繰り返し、固体触媒成分を得た。

(予備重合)

窒素で置換した内容積 1 リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに固体触媒成分を 48 g を投入し、脱水処理したヘプタンを 400 ミリリットル加えた後、40℃に加熱し、トリエチルアルミニウム 2.0 ミリリットルとジシクロペンチルジメトキシシランを 6.3 ミリリットル加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ 2 時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒 A を得た。

【0024】

(2) 触媒 B の調製

(固体触媒成分の調製)

窒素で置換した内容積 5 リットルの攪拌機付三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム 160 g を投入し、脱水処理したヘプタンを 600 ミリリットルを加えた。40℃に加熱し、四塩化珪素 24 ミリリットルを加え、20 分間攪拌し、ジブチルフタレート を 25 ミリリットルを加えた。この溶液を 80℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて 770 ミリリットル滴下した。内温を 110℃として 2 時間接触させた。その後、90℃の脱水ヘプタンを用いて 7 回洗浄を行った。さらに四塩化チタンを 1220 ミリリットル加え、内温を 11

0℃とし、2時間接触させた。その後、60℃の脱水ヘプタンを用いて6回洗浄を行い固体触媒成分を得た。

(予備重合)

窒素で置換した内容積1リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに固体触媒成分を48gを投入し、脱水処理したヘプタンを400ミリリットル加えた後、40℃に加熱し、トリエチルアルミニウム2.0ミリリットルとジシクロペンチルジメトキシシランを6.3ミリリットル加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒Bを得た。

【0025】

(3) 触媒Cの調製

(固体触媒成分の調製)

窒素で置換した内容積5リットルの攪拌機付き三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム160gを投入し、脱水処理したヘプタンを600ミリリットルを加えた。40℃に加熱し、四塩化珪素24ミリリットルを加え、20分間攪拌し、ジエチルフタレート23ミリリットルを加えた。この溶液を80℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて770ミリリットル滴下した。内温を110℃として2時間接触させた。その後、90℃の脱水ヘプタンを用いて7回洗浄を行った。さらに四塩化チタンを1220ミリリットル加え、内温を110℃とし、2時間接触させた。その後、90℃の脱水ヘプタンを用いて6回洗浄を行い固体触媒成分を得た。

(予備重合)

窒素で置換した内容積1リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに固体触媒成分を48gを投入し、脱水処理したヘプタンを400ミリリットル加えた後、10℃に保持し、トリエチルアルミニウム2.7ミリリットルとシクロヘキシルメチルジキメトキシシランを2ミリリットル加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒Cを得た。

【0026】

実施例 1

窒素ガスで充分乾燥し、プロピレンガスで置換された内容積 5 リットルの攪拌装置付きステンレス製オートクレーブを 70℃ に保ち、プロピレンガスで 0.05 MPa に昇圧した。この状態で水素ガスを 0.7 MPa 張り込み、さらにプロピレンガスで 2.8 MPa まで徐々に昇圧した。次いで、窒素ガスで置換された 60 ミリリットルの触媒投入管にヘプタン 20 ミリリットル、トリエチルアルミニウム 4 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン 1 ミリモル、触媒 A 0.02 ミリモルをそれぞれ採取後、オートクレーブに投入して、60 分間重合してポリプロピレンホモポリマーを得た。次いで、エチレンガス/プロピレンガスを 3.5 : 6.5 のモル比の割合で 0.12 MPa 張り込み、70℃、1 MPa に保ち 45 分間プロピレンエチレン共重合を行った。その後、外気圧まで脱圧し、常温まで降温した後、オートクレーブを開放し、生成ポリマーパウダーを回収した。

【0027】

得られた生成ポリマーパウダーに中和剤として、ステアリン酸カルシウムを 1000 ppm、DHT-4A（協和化学工業（株）製：マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキシサイド・カーボネート・ハイドレート）を 500 ppm、酸化防止剤として P-E P Q（旭電化工業（株）製：テトラキス（2, 4-ジターシャルブチルフェニル 4, 4-ビスフェニレンジフォスフォナイト））を 750 ppm、イルガノックス 1010（チバスペシャリティケミカルズ社製：フェノール系酸化防止剤）を 1500 ppm、核剤として NA11（旭電化工業（株）製：メチレンビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩）を 1200 ppm 加えよく混合させた後、20 mm φ 単軸混練押出機で熔融混練造粒し、プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。ペレットの一部につき、所定の構造解析を行い、残りのペレットを射出成形して各種試験片を作成し物性測定を実施した。それらの結果を表 1 に示す。

【0028】

実施例 2

実施例 1 において、プロピレンエチレン共重合を 6 0 分間行い、核剤 N A 1 1 の量を 2 0 0 0 p p m とした以外は同様にしてプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、エチレンガス/プロピレンガスを 4 . 5 : 5 . 5 のモル比の割合とした以外は同様にしてプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

実施例 4

実施例 1 において、エチレンガス/プロピレンガスを 5 . 5 : 4 . 5 のモル比の割合とし、核剤 N A 1 1 の量を 8 0 0 p p m とした以外は同様にしてプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 1 に示す。

実施例 5

実施例 1 において、エチレンガス/プロピレンガスの張り込みを 0 . 9 M P a とした以外は同様にしてプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 0 】

比較例 1

実施例 2 において、ジシクロペンチルジメトキシシランに代えてシクロヘキシルメチルジメトキシシラン、触媒 A に代えて触媒 C を使用し、核剤 N A 1 1 を添加しなかったこと以外は同様にしてプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 2 に示す。

比較例 2

実施例 2 において、ジシクロペンチルジメトキシシランに代えてシクロヘキシ

ルメチルジメトキシシラン、触媒 A に代えて触媒 C を使用した以外は同様にしてプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 2 に示す。

【0031】

比較例 3

実施例 2 において、水素ガスを 0.55 MPa 張り込み、触媒 A に代えて触媒 B を使用し、エチレンガス/プロピレンガスを 1 : 2 のモル比の割合で 0.1 MPa 張り込み、核剤 NA 11 を添加しなかったこと以外は同様にしてプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 2 に示す。

比較例 4

実施例 2 において、エチレンガス/プロピレンガスの張り込みを 0.15 MPa とし、プロピレンエチレン共重合を 80 分間行い、核剤 NA 11 を添加しなかったこと以外は同様にしてプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 2 に示す。

【0032】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
核剤の量 (p p m)	1 2 0 0	2 0 0 0	1 2 0 0	8 0 0	1 2 0 0
MFR (g / 1 0 分)	1 2 . 7	1 2 . 0	1 2 . 8	1 1 . 4	1 0 . 5
常温キシレン不溶成分の 立体規則性指標 (%)	9 9 . 1	9 9 . 1	9 9 . 1	9 9 . 0	9 9 . 1
常温キシレン可溶成分 量 (重量%)	2 2 . 0	2 5 . 1	2 2 . 1	2 5 . 7	2 2 . 0
T 1 緩和時間 y (ミ秒)	1 4 6	1 4 7	1 4 0	1 3 4	1 4 6
式 (1) 右辺の値	149.2	149.5	140.2	136.2	149.2
曲げ弾性率 (MP a)	1 1 5 0	1 1 5 0	1 1 8 0	1 0 5 0	1 1 8 0
-30℃ I z o d 衝撃強度 (kJ / m ²)	6 . 5	7 . 2	6 . 6	8 . 0	7 . 1
引張り伸び率 (%)	500 以上	2 5 0	2 0 0	3 0 0	500 以上

【0 0 3 3】

【表 2】

【表 2】

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
核剤の量 (ppm)	0	2000	0	0
MFR (g/10分)	12.0	12.0	8.1	1.2
常温キシレン不溶成分の 立体規則性指標 (%)	96.3	98.9	99.1	99.0
常温キシレン可溶成分量 (重量%)	25.1	25.0	15.4	34.2
T1緩和時間 γ (秒)	193	193	133	143
式 (I) 右辺の値	175.2	175.2	132.3	139.9
曲げ弾性率 (MPa)	760	1150	1150	600
-30℃ Izod 衝撃強度 (kJ/m ²)	3.3	3.2	4.8	91.0
引張り伸び率 (%)	500 以上	180	500 以上	500 以上

【0034】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、他のゴム成分等を配合する必要がないため、余分な製造工程が必要でなく、低コストで製造できるのみならず、自動車外装部品として使用するのに十分な曲げ弾性率、Izod 衝撃強度及び引張り伸び率等の剛性及び機械的強度を有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 他のゴム成分等を配合する必要がなく、余分な製造工程が必要なく、低コストで製造でき、自動車外装部品として十分な剛性及び機械的強度を有する自動車外装部品用プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物を提供する。

【解決手段】 造粒時にメチレンビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩の核剤が300～2000ppm添加され、（a）メルトフローレートが10～18g／10分、（b）常温キシレン不溶成分の立体規則性指標分率が98.9%以上、（c）常温キシレン可溶成分が22～28重量%、T1緩和時間成分が単一の緩和成分からなり、エチレン含有量をx重量%とし、T1緩和時間y（ミリ秒）が式 $y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$ を満たす自動車外装部品用プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日	1995年 5月 1日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝五丁目6番1号
氏 名	出光石油化学株式会社

特平 1 1 - 0 9 1 6 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 9 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
氏 名	本田技研工業株式会社